

## 六硼化ランタンの表面物性に関する研究

著者	大島 忠平
号	427
発行年	1978
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11376">http://hdl.handle.net/10097/11376</a>

氏 名	おお しま ちゅう へい 大 島 忠 平
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 3 月 7 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 47 年 3 月 東北大学大学院工学研究科電気及通信工学専攻修士 課程修了
学 位 論 文 題 目	六硼化ランタンの表面物性に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 柴田 幸男    東北大学教授 吉田 重知 東北大学教授 高橋 正    東北大学教授 武内 義尚

## 論 文 内 容 要 旨

本論文は、最近高輝度電子ビーム源として実用化されつつある単結晶の六硼化ランタン ( $\text{LaB}_6$ ) の表面物性に関するものである。熱陰極としての  $\text{LaB}_6$  は、他の従来使用されてきたタングステンなどの陰極材料に比較して本格的な研究が始まってから日が浅く、実用化の研究に努力が集中したために、表面の原子構造や電子状態に関する基礎的な知識が、その重要性に反して著しく欠けているのが現状である。本研究の目的は単結晶  $\text{LaB}_6$  の電子放射を統一的に理解し、放射電流が安定でしかも長寿命な  $\text{LaB}_6$  高輝度電子銃の実現の指針となる基礎研究にある。

本研究において、まず第 1 に単結晶  $\text{LaB}_6$  の熱電子放射特性を測定した。第 2 には、実際の熱陰極の使用状態を考慮して、高温加熱、残留ガスとの反応及びイオン衝撃による単結晶表面の変化を走査型電子顕微鏡や、自作したオージェ電子分光及び低速電子線回折装置等を使用して調べ、電子ビームの安定性や熱陰極の寿命との関係について議論した。また第 3 に、最近の新しい実験手段である角度分解型光電子分光装置を使用して、清浄な固体表面の原子構造を明らかにした。また、その結果と固体内部の電子状態を考え合わせて、低い  $\text{LaB}_6$  の仕事関数の原因を追求し、定性的な理解をえた。

本論文において、次の 3 点が明らかになった。

- (1) 単結晶の  $\text{LaB}_6$  熱陰極は、高純度なことや、イオン衝撃に対する表面形状の変化及び使用結晶軸方向の選択可能な点で多結晶の熱陰極より優れている。

(2)  $\text{LaB}_6$  からの安定な熱電子放射は、 $\text{LaB}_6$  表面の安定な化学組成と安定な原子配列に基づいている。この表面組成の安定性にとって、B原子の3次元構造の作る空間の大きさとLa原子の原子半径の関係が重要である。

(3)  $\text{LaB}_6$  の表面原子構造と固体内の電子状態を基礎に、定性的に  $\text{LaB}_6$  の低い仕事関数の値を理解することができる。

次に本論文の各章で述べられている個々の重要な知見の要約は次の通りである。第1章は序論である。第2章で  $\text{LaB}_6$  の単結晶の熱電子放射特性を議論した。比較的表面構造の安定と考えられる低指数をもつ結晶面 (001) と (110) と (111) の仕事関数の値を  $10^{-8}$  Torr の真空条件で比較すると、(110) 面の値が 2.68 eV でもっとも低い。しかし、多くの電子ビーム機器の真空条件では ( $10^{-6}$  Torr)，(110) 面の仕事関数は、時間とともに増加した。この仕事関数の増加の原因がファセット構造の発達であることが、走査型電子顕微鏡による観察や低速電子線回折によって明らかになり、このファセット構造の発達には、残留ガス中の酸素の存在が重要であることを指摘した。一方  $10^{-6}$  Torr の真空でも (001) の表面構造は安定である。また仕事関数の値も 2.86 eV で安定であり、3つの低指数面では、 $10^{-6}$  Torr の真空中で、(001) 面がもっとも好しい面であると考えられる。

第3章では、高温加熱、酸素との反応、イオン衝撃による表面の原子構造の変化をのべる。まず高温状態における蒸発形態が調べられ、定比に近いLa原子とB原子の蒸発が結論された。この蒸発形態を利用して、 $\text{LaB}_6$  の蒸着膜を作製し、この膜では、(001)面が選択的に発達することと、この膜の熱電子放射特性が固体の放射特性と一致することを明らかにした。この定比の蒸発は、熱陰極表面では高温で、表面組成が安定であることを示唆するが、この事はオージェ電子分光法で表面組成を観察することによって確認された。この表面組成の安定性は、 $\text{LaB}_6$  と同程度の仕事関数の値をもつ他の六硼化物に比較して、 $\text{LaB}_6$  が、熱陰極として優れていることを意味する。酸素との反応により、(110) 面上には、(111) 面をもつファセット構造が発達することが観測された。また清浄な  $\text{LaB}_6$  表面への酸素の吸着の様子が調べられた。イオン衝撃による表面の変化としては、単結晶の粒内の表面は一様に削られているが、粒界は優先的に削られ、粒界の多い多結晶に対して、粒界の存在しない単結晶の優れている点を認識した。またイオン衝撃にともなう仕事関数の変化と表面原子構造の変化を議論した。第3章の最後の節では、表面の不純物の性質を調べ、 $\text{LaB}_6$  の結晶内に含まれている炭素原子が、高温状態にて表面に析出してグラファイト層や炭化物層を作ること観測した。この不純物層は仕事関数の点から、 $\text{LaB}_6$  の電子放射を劣化させることが考えられ、結晶の純度を向上させることの必要性を指摘した。結果として、3回以上融帯通過を行なって高純度化した結晶（残留抵抗比が500～700）では、この炭素の析出はみられなくなる。この純度の点からも、単結晶は、高純度化しにくい多結晶に比較して有利である。

第4章では、清浄な  $\text{LaB}_6$  表面 (001) の原子構造と電子状態の解明の追求が、角度依存型光電子分光装置を使用して行なわれ、従来推察の域をでなかった最外層にLa原子が存在することが、直接実験的に確認された。また、表面に局在した電子状態の分散関係や光電子強度の異方

性から、表面での B 原子の 3 次元構造と La 原子との間の結合の存在が示唆された。更に、この表面構造に基づいて、 $\text{LaB}_6$  の表面エネルギーの異方性が議論され、固体内部の凝集力と同様に、表面エネルギーによって、B-B 結合が重要な役割を占めていることが明らかになった。六硼化物の高温での表面組成の安定性は、四硼化物の安定性との相対的な関係で決まっており、B 原子の作る 3 次元構造の空き間の大きさと、金属原子の原子半径の関係が重要であることが、 $\text{LaB}_4$  の X 線構造解析により指摘された。

第 5 章では、 $\text{LaB}_6$  の低い仕事関数が、jellium モデルに基づいて考察され、表面の原子構造と固体内の電子状態より定性的に理解された。

第 6 章において全体をまとめ、残された  $\text{LaB}_6$  の問題と今後の化合物陰極の研究の問題について、議論した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

最近、超LSIの微細加工、走査型電子顕微鏡の分解能向上等のために、高輝度で微細な電子ビームが必要とされ、その陰極として従来のタングステン熱陰極に比較して、輝度、寿命、安定性などの点で1桁以上のすぐれた性能をもつ新しい高融点陰極材料の研究が盛んに行われている。

著者は、高融点化合物のなかで、高電気伝導率、低仕事関数の物質である六硼化ランタン ( $\text{LaB}_6$ ) に着目し、その単結晶について、表面原子構造、表面電子状態等を詳細に調べ、この物質が陰極材料としてすぐれた性質をもつことを実証するとともに、陰極としての使用条件、劣化の機構等を明らかにした。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全文6章および付録よりなる。

第1章は序論である。第2章では、単結晶  $\text{LaB}_6$  の熱電子放出の結晶面依存性、および安定性を真空度との関連で考察している。すなわち、 $\text{LaB}_6$  単結晶の表面は、真空度  $10^{-6}$  Torr 程度では (001) 面が、 $10^{-8}$  Torr より高真空では低仕事関数の (110) 面が安定であり、また、(110) 面の放出電流の劣化は高仕事関数の (111) 面ファセットの生成に起因することを明らかにしている。

第3章では、 $\text{LaB}_6$  表面の安定性をさらに高温加熱、酸素との反応、イオン衝撃および不純物析出の観点から検討を加えている。すなわち、高温の  $\text{LaB}_6$  からは、化学量論比に近い組成の蒸発が観測されることから、 $\text{LaB}_6$  の表面組成は他の六硼化合物にくらべて熱的に安定であることを指摘している。また、低速電子回折像から、(001) および (111) 面に吸着した酸素は超高真空中での再加熱によって取り除くことができるが、(110) 面では酸素の吸着により (111) 面のファセットができることを再確認している。さらに、イオン衝撃および含有不純物の影響を実験的に詳しく検討している。これらは陰極材料の使用条件を明らかにする基礎研究として高く評価される。

第4章では、角度分解型光電子分光法により、 $\text{LaB}_6$  単結晶の (001) 面上には La 原子が固体内部と同じ周期で存在することを確認している。また、表面の B-B 結合の8面体にはダングリングボンドが1個ずつ存在することを指摘し、ダングリングボンドの数と表面の安定性との関係を論じている。さらに B-B 結合の強さと希土類金属の半径の大きさとの関係を明らかにしている。これらは有用な知見である。

第5章では、 $\text{LaB}_6$  の仕事関数をいわゆるゼリウム模型をもちいて計算し、2.6 eV という妥当な値を得ている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は単結晶六硼化ランタンの陰極材料としての諸特性を表面物性の立場から実験的理論的に詳細に検討し、その使用条件などを明らかにしたもので、得られた多くの知見は電子材料工学に寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。